

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3511678 A1

⑤① Int. Cl. 4:  
G 03 C 5/54  
G 03 C 7/26  
C 09 B 45/04

②① Aktenzeichen: P 35 11 678.1  
②② Anmeldetag: 29. 3. 85  
④③ Offenlegungstag: 3. 10. 85

DE 3511678 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
30.03.84 JP P62823/84

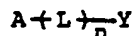
⑦① Anmelder:  
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,  
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Okamura, Hisashi; Nakamura, Shigeru,  
Minami-ashigara, Kanagawa, JP

⑤④ Photographische Aufzeichnungsmaterialien

Photographisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer darauf aufgebrachtten Bildempfangsschicht, das in der Bildempfangsschicht oder in einer an die Bildempfangsschicht angrenzenden Schicht eine Koordinationsverbindung enthält, die aus einem Liganden der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) und einem Metallion gebildet ist:



worin bedeuten:

A eine Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe oder ein Salz der Säure;

Y eine Gruppe, die sich vierzählig an ein mehrwertiges Metallion koordinieren kann;

L eine zweiwertige organische Gruppe; und  
n die Zahl 1 oder 0.

DE 3511678 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Photographisches Aufzeichnungsmaterial, gekennzeichnet durch einen Träger und mindestens eine darauf  
aufgebrachte Bildempfangsschicht, das in der Bildempfangs-  
schicht oder in einer an die Bildempfangsschicht angren-  
zenden Schicht eine Koordinationsverbindung enthält,  
10 die aus einem Liganden der nachstehend angegebenen all-  
gemeinen Formel (I) und einem Metallion gebildet ist:



- 15 worin bedeuten:

- A eine Sulfonsäuregruppe, eine Carbonsäuregruppe oder  
ein Salz der Säure;  
Y eine Gruppe, die gegenüber einem mehrwertigen Metall-  
ion vierzählig koordiniert sein kann;  
20 L eine divalente organische Gruppe; und  
n die Zahl 1 oder 0.

2. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch  
1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallion  
25 um  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  oder  $\text{Co}^{2+}$  handelt.

3. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch  
2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Metallion  
um  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$  handelt.

30

4. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach minde-  
stens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß in der allgemeinen Formel (I) n die Zahl 1 und L  
eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine Verbund-  
35 gruppe derselben oder eine divalente organische Gruppe,  
die durch Zusammensetzung mindestens einer dieser Gruppen  
mit der divalenten Gruppe einer Carbonamido- oder

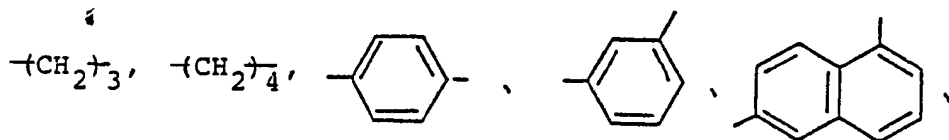
3511678

-40- 2.

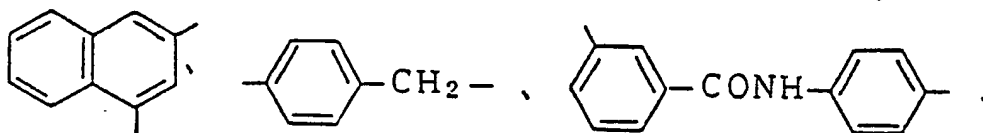
1 Sulfonamidogruppe gebildet ist, bedeuten.

5. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß L bedeutet  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,

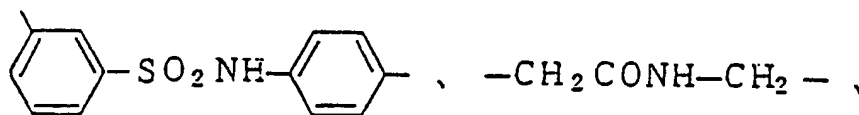
5



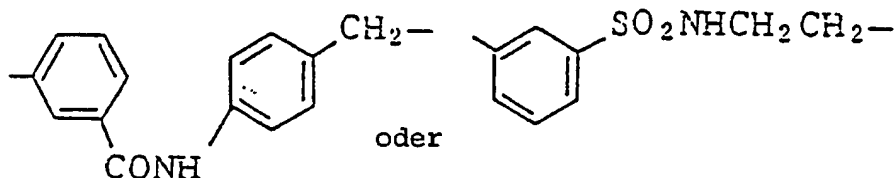
10



15



20



6. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die durch L dargestellte divalente organische Gruppe substituiert ist durch ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen oder eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen.

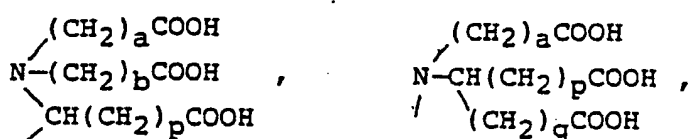
35 7. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyl-, Aryl- und Aralkylgruppen jeweils weiter substituiert sind durch ein

3511678

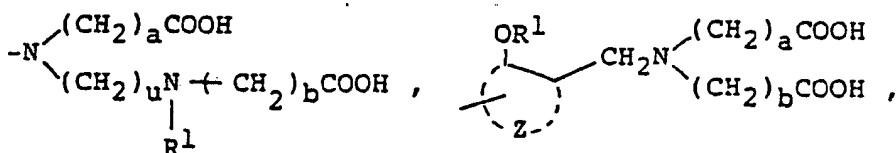
-42 3.

- 1 Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, eine Carboxygruppe oder eine Sulfogruppe.
- 5 8. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Y bedeutet:

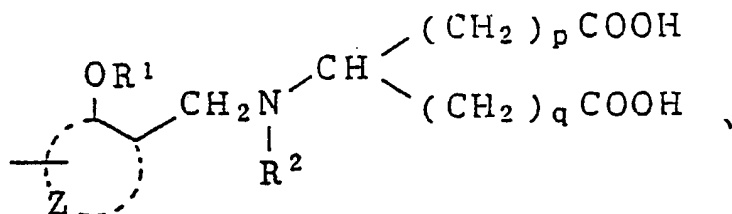
10



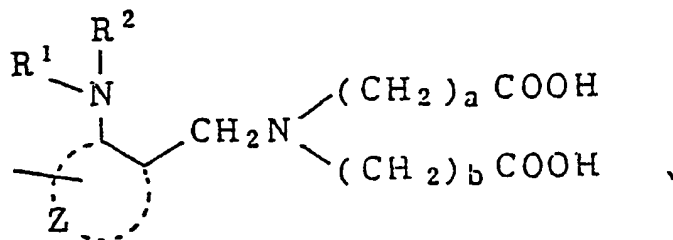
15



20



25



30

35

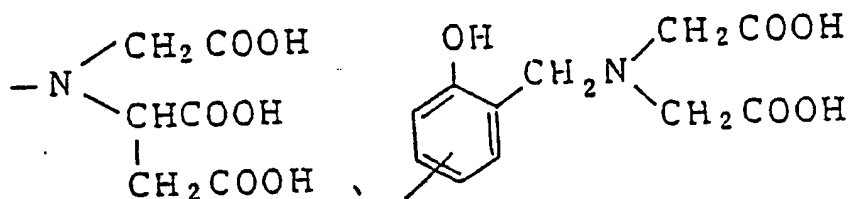


3511678

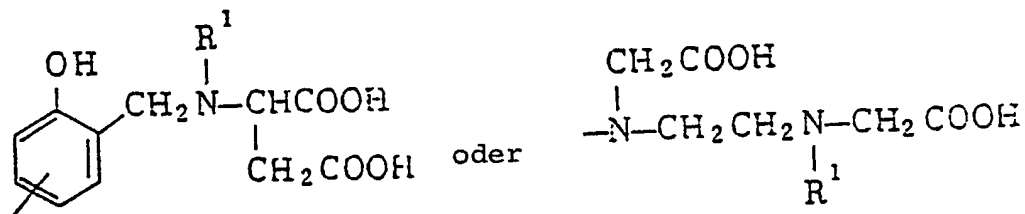
-43- 5.

1

5



10



15 worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Koordinationsverbindung eine Komplexstabilisierungskonstante von  $10^8$  bis  $10^{22}$  aufweist.

11. Photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Koordinationsverbindung eine Komplexstabilisierungskonstante von  $10^{12}$  bis  $10^{20}$  aufweist.

30

35

A. GRÜNECKER, Dipl.-Ing.  
DR. H. KINKELDEY, Dipl.-Ing.  
DR. W. STOCKMAIR, Dipl.-Ing., A.E.E. (CALTEC)  
DR. K. SCHUMANN, Dipl.-Phys.  
P. H. JAKOB, Dipl.-Ing.  
DR. G. BEZOLD, Dipl.-Chem.  
W. MEISTER, Dipl.-Ing.  
H. HILGERS, Dipl.-Ing.  
DR. H. MEYER-PLATH, Dipl.-Ing.

FUJI PHOTO FILM CO., LTD.

No. 210, Nakanuma, Minami Ashigara-Shi  
Kanagawa, Japan

8000 MÜNCHEN 22  
MAXIMILIANSTRASSE 58

P 19 479

10

Photographische Aufzeichnungsmaterialien

15 Die Erfindung betrifft ein photographisches Aufzeichnungs-  
material, sie betrifft insbesondere ein photographisches  
Aufzeichnungsmaterial vom sogenannten Post-Chelatbildungs-  
Typ, bei dem in einer Bildempfangsschicht unter Verwendung  
eines Farbstoffliganden oder einer einen Farbstoffliganden  
freisetzenden Verbindung, der (die) ein Metallchelat bil-  
20 den kann, ein Metallchelatfarbstoff gebildet wird.

Es ist bekannt, daß in photographischen Aufzeichnungsma-  
terialien, insbesondere in photographischen Farbdiffu-  
sionsübertragungsaufzeichnungsmaterialien, in der Regel  
25 ein Farbstoffbild bildende Materialien verwendet werden.  
In diesem Falle ist die Stabilität, insbesondere die Licht-  
echtheit der gebildeten Farbstoffbilder, eines der schwer-  
wiegenden Probleme.

30 Zur Verbesserung der Lichteinheit von Farbstoffbildern

3511678

-2-7.

- 1 ist es bekannt, Metallchelatifarbstoffe zu verwenden.  
Ein Verfahren, bei dem ein Metallchelatifarbstoff verwendet wird, ist beispielsweise in der US-PS 3 196 014 beschrieben. In einem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, in dem Farbstoffe verwendet werden, die vorher  
5 in Metallchelatifarbstoffe überführt worden sind, wird das Molekulargewicht des Metallchelatifarbstoffes riesengroß, was den Nachteil mit sich bringt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit bzw. -rate des Farbstoffs in dem  
10 photographischen Aufzeichnungsmaterial verzögert wird, nach der Belichtung und Entwicklung die Bilder nur langsam erscheinen und eine große Zeitspanne erforderlich ist, bis die Bildung der Bilder beendet ist.
- 15 Um diesen Nachteil zu überwinden, ist bereits ein Post-Chelatbildungs-System bekannt geworden, bei dem ein Metallion in einer Bildempfangsschicht oder in der Nähe der Bildempfangsschicht fixiert wird; ein Farbstoffligand (der vorher nicht in ein Metallchelate überführt  
20 worden ist) als Ergebnis der Entwicklung bildmäßig in die Bildempfangsschicht diffundiert; und ein Metallchelatifarbstoff gebildet wird durch eine Komplexbildungsreaktion zwischen dem Metallion und dem Farbstoffliganden.
- 25 Zur Verbesserung der Lichteinheit von Farbstoffbildern unter Anwendung des vorstehend beschriebenen Post-Chelatbildungs-Systems ist es erforderlich, daß in der Bildempfangsschicht oder in der Nähe der Bildempfangsschicht eine Verbindung zur Verfügung steht, die ein  
30 Metallion liefert, das durch eine Komplexbildungsreaktion mit dem Farbstoffliganden einen Metallchelatifarbstoff bilden kann. Die Anforderungen, die an das ein Metallion liefernde Material gestellt werden, sind die,  
35 daß das Material leicht hergestellt werden kann, daß das Material im wesentlichen farblos ist, daß das Material keinen nachteiligen Einfluß auf die photographischen



3511678

-2- 8.

- 1 Aufzeichnungsmaterialien ausübt, daß das Material bei der Herstellung des photographischen Aufzeichnungsmaterials und bei der Entwicklung des photographischen Aufzeichnungsmaterials nicht übertragen wird oder nicht wandert und
- 5 daß das Material dem Farbstoffliganden schnell ein Metallion zur Verfügung stellt. Die Entwicklung von ein Metallion liefernden Materialien, die den vorstehenden Anforderungen genügen, ist daher sehr erwünscht.
- 10 Zu Beispielen für Metallionen liefernde Materialien gehören ein hochmolekularer Komplex, der aus einem Polymerliganden mit mehreren Ligandengruppen in dem gleichen Molekül und einem Metallion gebildet wird, wie beispielsweise in den japanischen OPI-Patentanmeldungen Nr. 48 210/
- 15 80 und 129 346/80 beschrieben (die hier verwendete Abkürzung "OPI" steht für eine publizierte ungeprüfte japanische Patentanmeldung).

- Die Verwendung eines in ein Chelat überführbaren Polymer-
- 20 liganden zum Fixieren eines Metalls bringt jedoch mit sich, daß die Viskosität einer Beschichtungsflüssigkeit beim Beschichten der das Polymere enthaltenden Schicht in Abhängigkeit von der Viskosität des Polymeren schwankt, wodurch es schwierig wird, ein photographisches Aufzeich-
- 25 nungsmaterial mit einer genauen und einheitlichen Schichtdicke herzustellen. Wenn ein kationisches Polymeres als Beizmittel verwendet wird und ein anionisches Polymeres als Polymerligand verwendet wird, entsteht ein unlöslicher Polyionenkomplex und dieser führt zur Bildung von
- 30 Aggregaten, die für die Bildung einer glatten aufgetragenen Schicht ungeeignet sind, wodurch es sehr schwierig wird, das kationische Polymere und das anionische Polymere in der gleichen Schicht zu verwenden. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde bereits vorgeschlagen, das
- 35 kationische Polymer-Beizmittel und den Polymerliganden in Form von getrennten Schichten zu verwenden. Aber auch in diesem Falle ist die Bildung eines Polyionen-

3511678

-4-9.

- 1 komplexes an der Grenzfläche zwischen beiden Schichten unvermeidlich und dies führt zu einer sichtbaren Trübung (einem sogenannten "Schleier"), der den Handelswert herabsetzt. Zur Vermeidung der obengenannten Störung
- 5 kann auch erwogen werden, eine zusätzliche Schicht zwischen der einen Farbstoffliganden oder eine einen Farbstoffliganden freisetzende Verbindung enthaltenden Schicht und der Beizmittelschicht vorzusehen zur Fixierung eines bildmäßig freigesetzten Farbstoffliganden,
- 10 durch die Anordnung dieser zusätzlichen Schicht wird jedoch der Abstand zwischen beiden Schichten erhöht, wodurch die zur Erzielung eines fertigen Bildes nach der Belichtung und nach der Entwicklung erforderliche Zeitspanne verlängert wird, was den Handelswert des photographischen Aufzeichnungsmaterials stark herabsetzt,
- 15 in dem die Zeit, die erforderlich ist, bis Bilder erscheinen und vollständig sind, so kurz wie möglich gehalten werden soll.
- 20 Es ist auch bereits bekannt, einen aus einem niedermolekularen Liganden und einem Metallion gebildeten organischen Metallkomplex als ein Metallionen lieferndes Material zu verwenden, zur Herstellung eines photographischen Aufzeichnungsmaterials mit einem hohen Handelswert ist
- 25 es jedoch wichtig, sowohl ein ausreichendes Metallionenfixiervermögen als auch eine schnelle Metallchelatzbildung eines Farbstoffliganden zu erzielen.

Das heißt, wenn ein Metallionenfixiervermögen ausreichend ist, die Metallchelatzbildungsreaktion mit dem

30 übertragenen Farbstoff jedoch nur langsam fortschreitet, wird die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffliganden durch die Metallchelatzbildung verschoben, wodurch die Tönung der gebildeten Farbbilder sich mit

35 fortschreitender Metallchelatzbildungsreaktion allmählich ändert. Es ist leicht verständlich, daß die Änderung der Tönung der Farbbilder den Handelswert des photographischen Aufzeichnungsmaterials stark herabsetzt.

- 1 Auch dann, wenn die Metallchelatlagerungsreaktion eines Farbstoffliganden schnell fortschreitet (abläuft), das Metallionenfixiervermögen jedoch unzureichend ist, diffundiert das Metallion in eine oder mehrere Schichten
- 5 beim Aufbringen der Metallionen enthaltenden Schicht und der weiteren photographischen Schicht oder Schichten oder der Farbstoffligand diffundiert beim Beginn der Entwicklung vorher in eine Bildempfangsschicht und wenn das Metallion die lichtempfindliche Silberhalogenid-
- 10 emulsionsschicht erreicht, ruft das Metallion eine schädliche photographische Wirkung hervor. Auch dann, wenn das Metallion die lichtempfindliche Schicht nicht erreicht, wird ein Metallchelatlagerungsfarbstoff gebildet, bevor der nach der Entwicklung freigesetzte Farbstoffligand
- 15 die Bildempfangsschicht erreicht, wenn das Metallion in mehrere Arten von Schichten zwischen der Bildempfangsschicht und der lichtempfindlichen Emulsionsschicht diffundiert. Diese Phänomene rufen eine unerwünschte Erhöhung der Bildübertragungszeit und eine unerwünschte
- 20 Herabsetzung der Bilddichte hervor. Durch diese Nachteile wird der Handelswert bei photographischen Aufzeichnungsmaterialien, die innerhalb eines kurzen Zeitraums qualitativ hochwertige Bilder liefern sollen, insbesondere bei farbphotographischen Instant-Materialien oder farb-
- 25 photographischen Diffusionsübertragungsmaterialien, stark herabgesetzt.

Um das Auftreten dieser schädlichen Wirkungen zu verhindern, muß das Metallion in einer spezifischen Schicht in dem Bildempfangsmaterial ausreichend fixiert werden.

30 Wenn jedoch ein Farbstoffligand nach der Belichtung und Entwicklung freigesetzt wird und die Bildempfangsschicht erreicht, muß das in der Schicht enthaltene Metallion schnell mit dem Farbstoffliganden nach einer Ligandenaustauschreaktion reagieren.

35

In den japanischen OPI-Patentanmeldungen Nr. 38 955/83,

3511678

-6/ 11.

- 1 105 146/83 und 129 429/83 sind in Wasser unlösliche organische Metallkomplexe als Metallionen liefernde Verbindungen beschrieben. Im Falle der Verwendung eines in Wasser unlöslichen Metallkomplexes als Metallionen liefernde Verbindung wird der Komplex jedoch in der Regel  
5 in einem mit Wasser nicht mischbaren hochsiedenden Öl dispergiert, wodurch die Bildung eines Metallchelatsfarbstoffes durch Ligandenaustauschreaktion mit einem wasserlöslichen Farbstoffliganden verzögert wird. Auch  
10 muß, wenn eine solche in Wasser unlösliche Metallkomplexverbindung in Form einer Schicht aufgebracht wird, ein hochsiedendes Öl, das an den photographischen Eigenschaften nicht teilnimmt, zum Dispergieren der Verbindung verwendet werden, da die Verbindung in Wasser unlöslich  
15 ist, was zu unerwünschten Mängeln als Handelsprodukte führt, wie z.B. zu einer Zunahme der Dicke der photographischen Schichten.

- In der japanischen OPI-Patentanmeldung Nr. 126 529/83  
20 ist ferner die Verwendung eines wasserlöslichen organischen Metallkomplexes als Metallionen lieferndes Material beschrieben. Im Falle der Verwendung dieser Metallkomplexe ist es im allgemeinen sehr wichtig, die Komplexstabilitätskonstante desselben in geeigneter Weise auszuwählen.  
25 Das heißt, wenn die Komplexstabilitätskonstante zu groß ist, ist das Fixiervermögen für Metallionen ausreichend, die Metallchelatbildungsreaktion eines Farbstoffliganden ist jedoch verzögert, während dann, wenn die Komplexstabilitätskonstante zu klein ist, die Metallchelatbildungsreaktion eines Farbstoffliganden hoch ist, das  
30 Fixiervermögen für Metallionen jedoch unzureichend wird.

- Insbesondere im Falle der Verwendung eines zweizähnigen Liganden oder eines dreizähnigen Liganden, wie in der  
35 japanischen OPI-Patentanmeldung Nr. 126 529/83 beschrieben, ist es schwierig, sowohl ein ausreichendes Metallfixiervermögen als auch ein schnelles Metallchelatbildungsvermögen für einen Farbstoffliganden zu erzielen,

- 1 selbst wenn die Menge des Metallions und des Liganden,  
die fixiert werden sollen, geändert wird. So diffundiert  
beispielsweise im Falle der Verwendung der in dem weiter  
unten beschriebenen Beispiel 1 angegebenen Vergleichsver-  
5 bindung (ii) als einem Beispiel für den obengenannten  
Liganden selbst dann, wenn ein Metallkomplex als ein  
Metallionen lieferndes Material unter Verwendung eines  
Liganden in einer äquivalenten Menge zu einem zu fi-  
xierenden Metallion gebildet wird, das Metallion in ei-  
10 ne andere Schicht aufgrund des unzureichenden Metall-  
ionenfixiervermögens. Auch ein Versuch, den Mangel an  
Metallionenfixiervermögen zu verbessern durch Bildung  
eines Metallkomplexes unter Verwendung einer überschüssi-  
gen Menge eines Liganden führt zu dem Nachteil, daß die  
15 Metallchelatbildungsreaktion mit einem Farbstoffliganden  
stark verzögert wird. Selbst wenn ein Metallkomplex un-  
ter Verwendung eines Liganden in einer Menge, die  
doppelt so groß ist wie die Menge eines Metallions,  
gebildet wird, ist im Falle der Verwendung der in dem  
20 weiter unten angegebenen Beispiel 1 beschriebenen Ver-  
gleichsverbindung (iii) das Metallionenfixiervermögen  
unzureichend.

- Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein photo-  
25 graphisches Aufzeichnungsmaterial mit einer verbesser-  
ten Stabilität der Farbstoffbilder in bezug auf die  
Lichtechtheit und dgl. zu schaffen. Ziel der Erfindung  
ist es ferner, ein photographisches Aufzeichnungsmaterial  
mit einer hohen Übertragungsgeschwindigkeit der Farbstoff-  
30 liganden zu schaffen. Ziel der Erfindung ist es außerdem,  
ein photographisches Aufzeichnungsmaterial mit einer  
Metallionenfixierschicht zu schaffen, die ein ausge-  
zeichnetes Fixiervermögen für Metallionen und eine schnel-  
le Ligandenaustauschreaktion mit einem Farbstoffligan-  
35 den aufweist. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein photo-  
graphisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Metallionen-  
fixierschicht unter Verwendung eines Liganden zum Fixieren

3511678

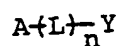
-8/ 13.

- 1 von Metallionen zu schaffen, das billig ist und leicht hergestellt werden kann. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein photographisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Metallionenfixierschicht zu schaffen,
- 5 bei dem weniger Beschichtungsstörungen, wie z.B. eine geringere Bildung von Aggregaten, Bildung von Streifen und dgl., beim Beschichten auftreten. Ziel der Erfindung ist es schließlich, ein photographisches Farbdiffusionsübertragungsaufzeichnungsmaterial zu schaffen,
- 10 das eine neue Metallkoordinationsverbindung enthält.

Nach umfangreichen Untersuchungen wurde nun gefunden, daß die obengenannten verschiedenen Ziele der Erfindung durch die nachstehend beschriebene Erfindung auf wirksame Weise erreicht werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein photographisches Aufzeichnungsmaterial, das in einer Bildempfangsschicht oder in einer an die Bildempfangsschicht angrenzenden (benachbarten) Schicht als Metallionen lieferndes Material eine Metallkoordinationsverbindung enthält, wobei als ein Ligand, der die Metallkoordinationsverbindung aufbaut, eine Verbindung der allgemeinen Formel verwendet wird:

25



(I)

worin bedeuten:

- A eine Sulfonsäuregruppe, eine Carbonsäuregruppe oder ein Salz der Säure;
- 30 Y eine Gruppe, die vierzählig an ein mehrwertiges Metallion koordiniert werden kann;
- L eine zweiwertige organische Gruppe; und
- n die Zahl 0 oder 1.

35 Die vorliegende Erfindung wird nachstehend näher erläutert.

3511678

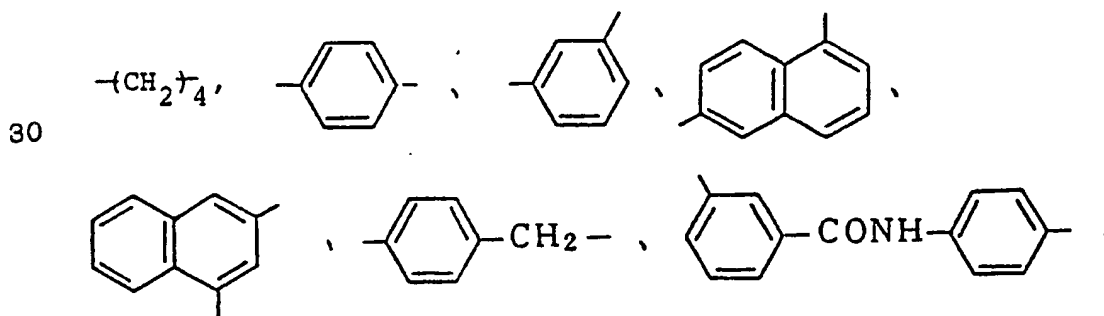
-9- 14

- 1 Als mehrwertige Metallionen, die mit dem Liganden der oben angegebenen allgemeinen Formel (I) kombiniert werden sollen, sind Übergangsmetallionen, wie z.B.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und dgl., bevorzugt
- 5 und unter ihnen sind  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  besonders bevorzugt.

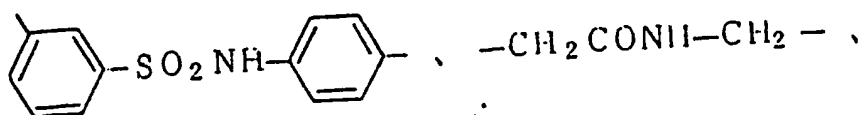
- Als Metallionenquelle für diese Metallionen wird vorzugsweise eine Lösung (z.B. eine Lösung in Wasser, Methanol, Ethanol, Dimethylformamid und dgl. oder einer
- 10 Mischung davon) eines Metallsalzes, wie z.B. eines Hydrochlorids, eines Sulfats, eines Nitrats und dgl., des entsprechenden Metalls bevorzugt verwendet.

- Als Gruppe A in der allgemeinen Formel (I) ist ein Alkali-
- 15 metallsalz oder ein Ammoniumsalz von Sulfonsäure oder einer Carbonsäure bevorzugt und unter diesen Salzen sind ein Natriumsalz und ein Kaliumsalz besonders bevorzugt.

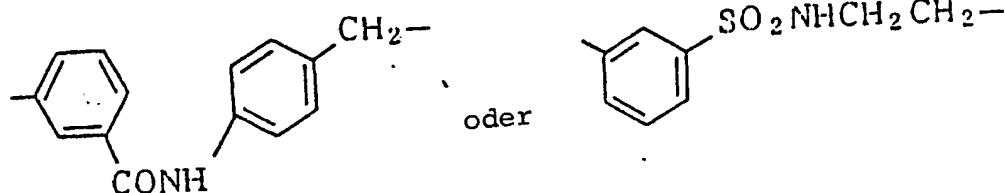
- Wenn  $n = 1$ , steht in der allgemeinen Formel (I) L beispielsweise für eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe, eine zusammengesetzte Gruppe davon oder eine zweiwertige organische Gruppe, die durch die Zusammensetzung mindestens einer dieser Gruppen und der divalenten
- 20 Gruppe einer Carbonamido- oder Sulfonamidogruppe gebildet wird. Insbesondere steht L für  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,



1



5



10

L ist jedoch auf diese Gruppen erfindungsgemäß keineswegs beschränkt.

- 15 Diese zweiwertigen organischen Gruppen können substituiert sein beispielsweise durch ein Halogenatom (z.B. ein Chloratom und dgl.), eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methoxygruppe, eine Dodecyloxygruppe und dgl.), eine Amino-
- 20 gruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine t-Amylgruppe, eine t-Octylgruppe, eine Dodecylgruppe, eine Octadecylgruppe und dgl.), eine
- 25 Arylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Phenylgruppe, eine Naphthylgruppe und dgl.), eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen, z.B. eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe und dgl.) und dgl. Unter diesen Substituenten können die Alkylgruppe, die
- 30 Arylgruppe und die Aralkylgruppe weiter substituiert sein durch ein Halogenatom (z.B. ein Chloratom und dgl.), eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methoxygruppe, eine Dodecyloxygruppe und dgl.), eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe
- 35 und dgl.

Bei der durch Y in der allgemeinen Formel (I) dargestell-

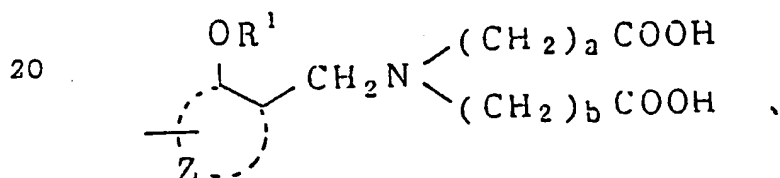
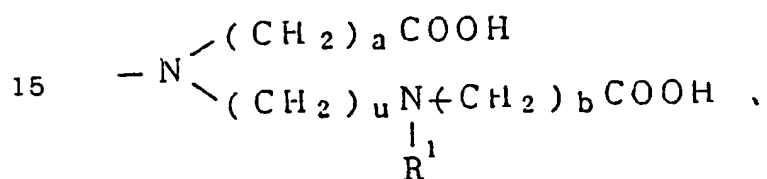
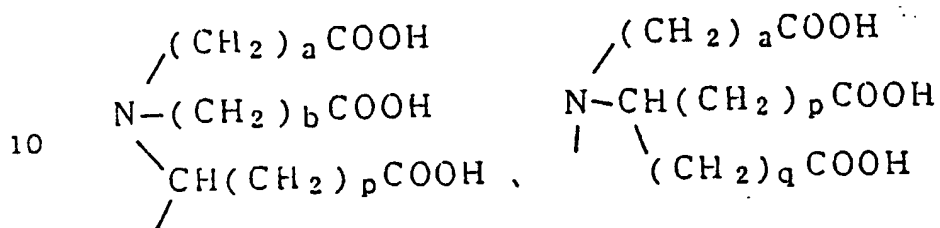


3511678

-11- 16.

- 1 ten Gruppe handelt es sich um eine Gruppe, die vierzählig an ein Metallion koordiniert werden kann, und Beispiele für die Gruppe sind:

5



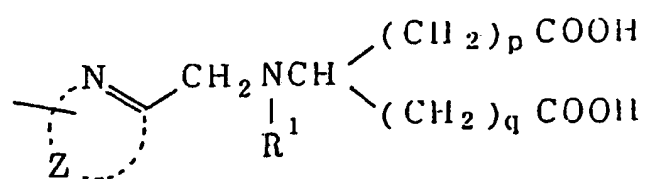
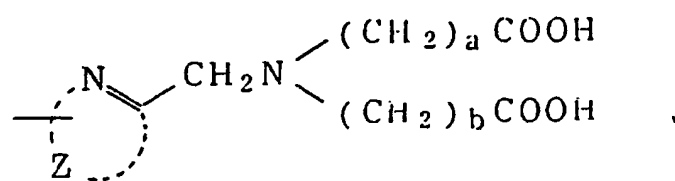
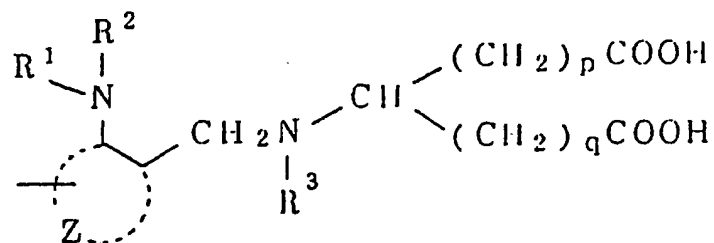
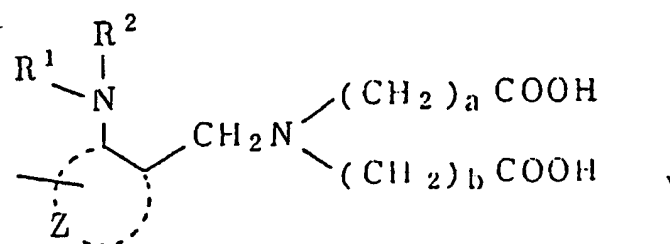
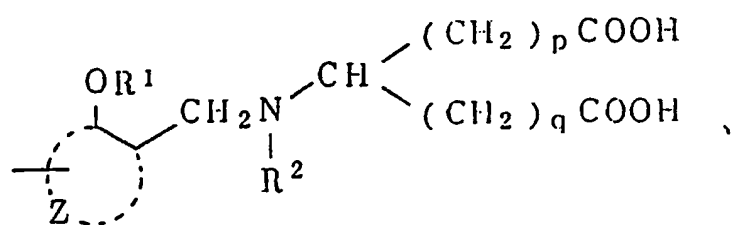
25

30

35

3511678

-12- 17.



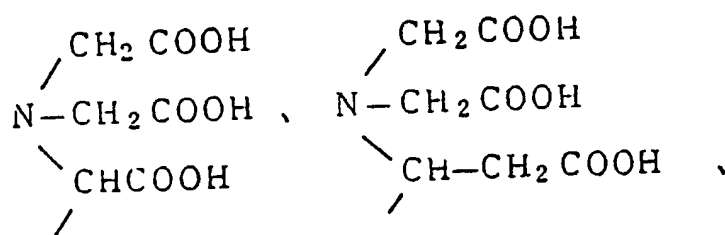
3511678

-13- 18.

- 1 In den obigen Formeln stehen a und b jeweils für eine ganze Zahl von 1 bis 3; p und q stehen jeweils für eine ganze Zahl von 0 bis 2; u steht für eine ganze Zahl von 2 bis 4;  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  stehen jeweils für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe (z.B. eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen) oder eine Aralkylgruppe (z.B. eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe und dgl.); und Z steht für eine Nichtmetallatomgruppe, die zur Bildung einer 5- oder 6-gliedrigen Ringstruktur erforderlich ist, wobei dieser Ring ein gesättigter oder ungesättigter Ring sein kann oder ein Kohlenstoffring oder ein heterocyclischer Ring sein kann oder der Ring ferner mit einem anderen Ring (als dem vorstehend beschriebenen Ring) kondensiert sein kann . Spezifische Beispiele für den Ring sind aromatische Kohlenwasserstoffringe, wie z.B. ein Benzolring, ein Naphthalinring und dgl., und Stickstoff enthaltende heterocyclische Ringe, wie z.B. ein Pyridinring, ein Imidazolring, ein Chinolinring und dgl. Außerdem können diese Ringe einen Substituenten, wie z.B. solche, wie sie als Substituenten für die durch L dargestellten Gruppen angegeben worden sind, aufweisen.

Bevorzugte Beispiele für Y sind:

25



30

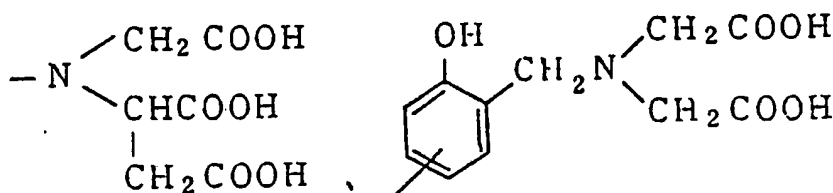
35

3511678

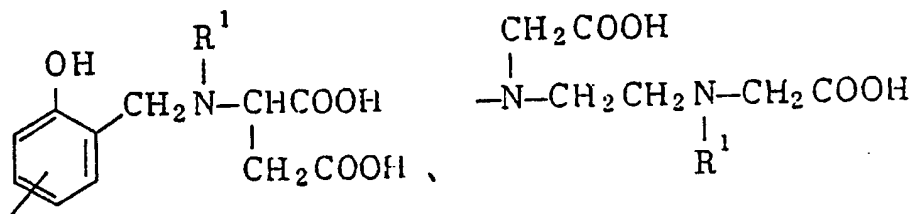
~~-14~~ 19.

1

5



10



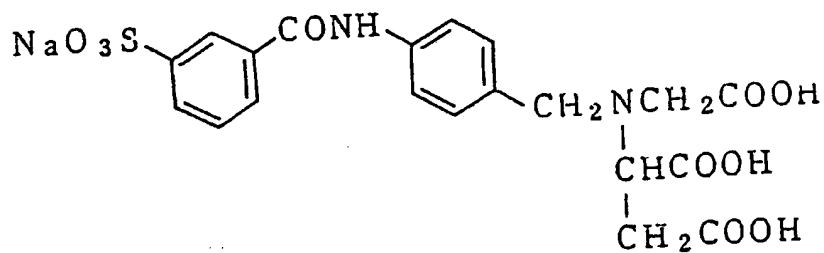
worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

15

Nachstehend werden spezifische Beispiele für den durch die allgemeine Formel (I) dargestellten Liganden angegeben.

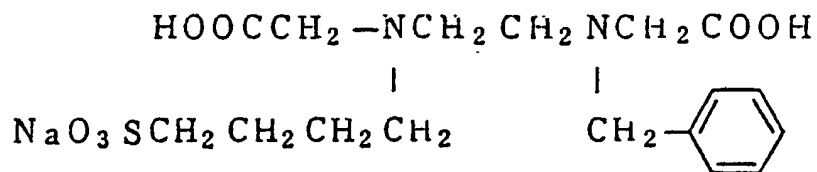
# 20 Verbindung 1

25



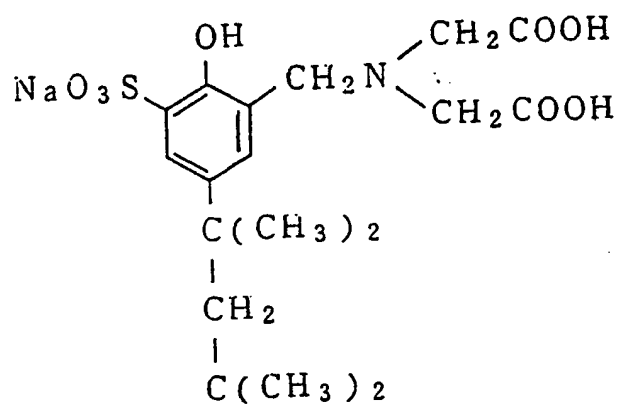
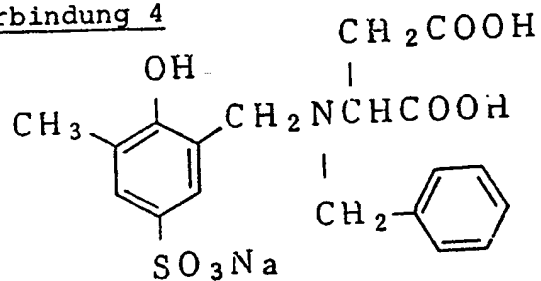
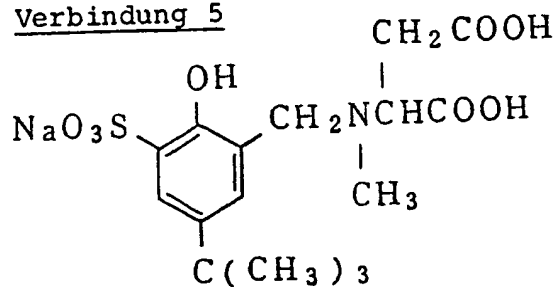
# Verbindung 2

30



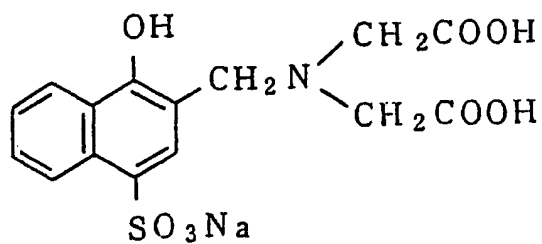
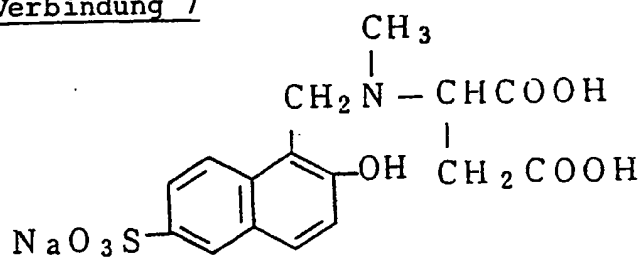
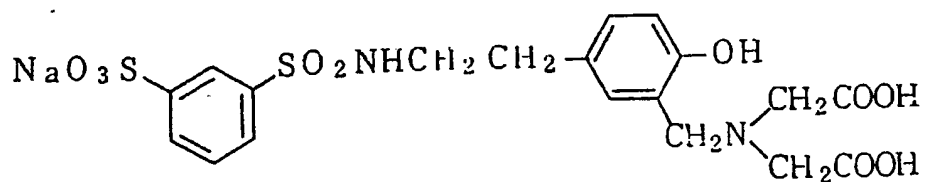
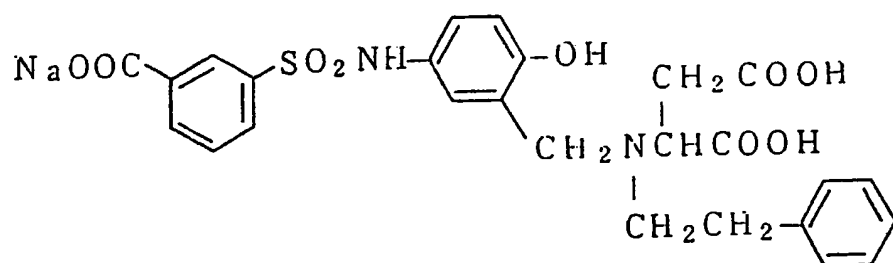
35

3511678

~~-15-~~ 20.Verbindung 3Verbindung 4Verbindung 5

3511678

-16- 21.

Verbindung 6Verbindung 7Verbindung 8Verbindung 9

- 1 Nachstehend werden Synthesebeispiele für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beschrieben.

Synthesebeispiel 1 (Synthese der Verbindung 5)

5 Synthese der N-Methylasparaginsäure

- Nachdem 196 g Maleinsäureanhydrid in 500 ml Wasser 1 h lang unter Rückfluß erhitzt worden waren, wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und nach der langsamen Zugabe von 500 g einer wäßrigen 40 %igen Methylaminlösung wurde die Mischung 3 h lang in einem Autoklaven unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nachdem man die Reaktionsmischung abkühlen gelassen hatte, wurden 160 g Natriumhydroxid langsam zugegeben und dann wurden flüchtige Materialien unter vermindertem Druck abdestilliert. Danach wurden 200 ml Wasser und 330 ml konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu dem Rückstand zugegeben, anschließend wurde gekühlt und die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man 256 g der gewünschten Verbindung erhielt. Die chemische Struktur wurde durch Infrarotabsorptionsspektren und kernmagnetische Resonanzspektren bestätigt.

Synthese von Natrium-4-t-butylphenol-2-sulfonat

- Zu einer Lösung von 53,3 g 4-t-Butylphenol in 400 ml Methylenchlorid wurde eine Lösung von 29,3 g Schwefelsäureanhydrid in 50 ml Methylenchlorid bei 25 bis 30°C über einen Zeitraum von 1 h zugetropft.

- Nach 0,5-stündigem Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Dann wurden 100 ml Wasser und 300 ml einer wäßrigen gesättigten Natriumchloridlösung zugegeben, die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren gesammelt. Die so gesammelten Kristalle wurden aus einem Lösungsmittelgemisch aus 500 ml Ethanol und 250 ml Wasser umkristallisiert, wobei man 59,1 g der gewünschten Verbindung erhielt. Die chemische Struktur des Produkts

3511678

-18/ 23.

- 1 wurde durch Infrarotabsorptionsspektrum und kernmagnetisches Resonanzspektrum bestätigt.

Synthese der Verbindung 5

- 5 Zu einer Mischung von 8,8 g N-Methylasparaginsäure, 2,2 g einer wäßrigen 37 %igen Formaldehydlösung und 100 ml Ethanol wurde eine Lösung von 4,8 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser zugegeben und dann wurden 13,5 g Natrium-4-t-butylphenol-2-sulfonat zu der Mischung zugegeben.
- 10 Nach 10-stündigem Rühren der resultierenden Mischung bei 80°C wurde die Reaktionsmischung abkühlen gelassen, die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren gesammelt, getrocknet und in 60 ml Wasser unter Erwärmen gelöst und es wurden 220 ml Ethanol zu der Mischung unter Er-
- 15 wärmen zugegeben. Nachdem man die Reaktionsmischung abkühlen gelassen hatte, wurden die ausgefallenen Kristalle durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man 18,5 g der Verbindung 5 erhielt, bei der zwei Carboxy-
- 20 punkte (F) lag bei über 250°C. Die chemische Struktur derselben wurde durch Infrarotabsorptionsspektrum und kernmagnetisches Resonanzspektrum bestätigt.

Synthesebeispiel 2 (Synthese der Verbindung 6)

- 25 Unter Eiskühlung wurden 40 ml einer 1 N wäßrigen Natriumhydroxidlösung zu 2,66 g Iminodiessigsäure zugegeben und nach der Zugabe von 4,6 g Natrium-1-naphthol-4-sulfonat wurden 1,8 ml einer wäßrigen 37 %igen Formaldehydlösung langsam zu der Mischung zugegeben. Nachdem die
- 30 resultierende Mischung 1,5 h lang unter Eiskühlung gerührt worden war, wurden 6,25 ml 6,4 N Chlorwasserstoffsäure zu der Mischung zugegeben und die resultierende Mischung wurde über Nacht in einem Kühlschrank stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch
- 35 Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man 4,26 g der Verbindung 6 mit einem Schmelzpunkt von 125°C (Zers.) erhielt. Die chemische Struktur wurde durch das Infrarot-



3511678

-19- 24

- 1 absorptionsspektrum und das kernmagnetische Resonanzspektrum bestätigt.

Synthesebeispiel 3 (Synthese der Verbindung 7)

- 5 Unter Eiskühlung wurden 40 ml einer 1 N wäßrigen Natriumhydroxidlösung und dann 4,6 g Natrium-2-naphthol-6-sulfonat zu 2,94 g N-Methylasparaginsäure zugegeben und danach wurden 1,8 ml einer wäßrigen 37 %igen Formaldehydlösung langsam zu der Mischung zugegeben. Nach 1,5-
- 10 stündigem Rühren der Mischung unter Eiskühlung wurden dann 6,25 ml 6,4 N Chlorwasserstoffsäure zu der Reaktionsmischung zugegeben und die resultierende Mischung wurde über Nacht in einem Kühlschrank stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtrieren gesammelt
- 15 und getrocknet, wobei man 5,27 g der Verbindung 7 mit einem Schmelzpunkt von 150°C (Zers.) erhielt. Die chemische Struktur wurde durch das Infrarotabsorptionsspektrum und das kernmagnetische Resonanzspektrum bestätigt.
- 20 Weitere Verbindungen der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) können ebenfalls nach den vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

- Die geeignete Komplexstabilisierungskonstante (Stabilisierungskonstante für Metallionen) der erfindungsgemäß verwendeten Koordinationsverbindung beträgt  $10^8$  bis  $10^{22}$ , vorzugsweise etwa  $10^{12}$  bis  $10^{20}$ . Die Stabilisierungskonstante kann leicht ermittelt werden nach dem in Kagehira Uesugi edited, Chelate Chemistry (6), Seiten 20-63
- 30 (1975), beschriebenen Verfahren.

- Die erfindungsgemäß verwendete Koordinationsverbindung kann in einer Bildempfangsschicht des erfindungsgemäßen photographischen Aufzeichnungsmaterials oder in einer an
- 35 die Bildempfangsschicht angrenzenden (benachbarten) Schicht (in einer Schicht, die zur Bildempfangsschicht eng benachbart ist oder in einer Schicht, die zur Bildempfangsschicht über eine oder zwei oder drei Schichten

- 1 ziemlich benachbart ist) verwendet werden.

Wenn die erfindungsgemäß verwendete Koordinationsverbindung in einem Lösungsmittel (z.B. in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Aceton, Dimethylformamid, Ethylacetat und dgl. oder einer Mischung davon) löslich ist, kann die Verbindung ohne Verwendung eines Bindemittels oder mit irgendeinem gewünschten konventionellen Bindemittel in Form einer Schicht aufgebracht werden. Wenn die Koordinationsverbindung in diesen Lösungsmitteln unlöslich ist, können die die Metallionenquelle enthaltende Schicht und die den Liganden der allgemeinen Formel (I) enthaltende Schicht als getrennte Schichten gebildet werden. Selbst wenn die Koordinationsverbindung in einem Lösungsmittel löslich ist, kann das vorstehend genannte Beschichtungsverfahren angewendet werden. Die Beizmittelschicht kann als von den genannten Schichten getrennte Schicht gebildet werden. Ein Beizmittel kann auch in die die Metallionenquelle enthaltende Schicht oder in die den Liganden der allgemeinen Formel (I) enthaltende Schicht eingearbeitet werden. Bei einem anderen Beschichtungssystem können das Beizmittel, der Ligand der allgemeinen Formel (I) und das Metallion auch in die gleiche Schicht eingearbeitet werden. Wenn die die Metallionenquelle enthaltende Schicht und die den Liganden der allgemeinen Formel (I) enthaltende Schicht getrennt voneinander hergestellt werden, ist es auch bevorzugt, die den Liganden der allgemeinen Formel (I) enthaltende Schicht näher bei einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht anzuordnen als die die Metallionenquelle enthaltende Schicht, um eine Diffusion von Metallionen in die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und in eine einen Farbstoffliganden oder eine einen Farbstoffliganden freisetzende Verbindung enthaltende Schicht zu verhindern.

- 1 Im Falle der Verwendung eines Bindemittels beträgt das  
Mischungsverhältnis (Gewichtsverhältnis) zwischen der er-  
findungsgemäß verwendeten Koordinationsverbindung und dem  
Bindemittel etwa 20/1 bis etwa 0,05/1, vorzugsweise etwa  
5 5/1 bis 0,2/1. Die Beschichtungsmenge der Koordinations-  
verbindung beträgt zweckmäßig etwa 0,05 bis etwa 20 g/m<sup>2</sup>,  
vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup>.

- Wenn die die Metallionenquelle enthaltende Schicht und die  
10 den Liganden der allgemeinen Formel (I) enthaltende  
Schicht getrennt voneinander gebildet werden, beträgt  
das Verhältnis zwischen dem Liganden der allgemeinen  
Formel (I) und dem Bindemittel (Ligand/Bindemittel)  
zweckmäßig etwa 20/1 bis 0,05/1, vorzugsweise etwa 4/1  
15 bis 0,2/1. Die Beschichtungsmenge der Metallionen beträgt  
im allgemeinen etwa 10<sup>-5</sup> bis etwa 10<sup>-1</sup> Mol/m<sup>2</sup>.

- Als Bindemittel, das erforderlichenfalls verwendet wird für  
die die Koordinationsverbindung enthaltende Schicht, für  
20 die die Metallionenquelle enthaltende Schicht, für die  
den Liganden der allgemeinen Formel (I) enthaltende  
Schicht und eine oder mehr weitere Schicht(en) des er-  
findungsgemäßen photographischen Aufzeichnungsmaterials,  
können beispielsweise verwendet werden hydrophile  
25 Kolloide, wie Gelatine, Poly(acrylamid), Poly(vinylalkohol),  
Poly(vinylpyrrolidon), Hydroxyethylcellulose, Copolymere  
davon und Pfcopolymere davon.

- Das erfindungsgemäße photographische Aufzeichnungsmat-  
30 terial weist mindestens eine auf einen Träger aufgebrach-  
te Bildempfangsschicht auf und das erfindungsgemäße  
photographische Aufzeichnungsmaterial kann enthalten  
oder nicht enthalten eine Silberhalogenidemulsionsschicht  
und einen Farbstoffliganden oder einen Farbstoffli-  
35 ganden freisetzende Verbindung, assoziiert mit der  
Silberhalogenidemulsionsschicht. Wenn das photographische  
Aufzeichnungsmaterial diese Schichten nicht enthält,

- 1 wird das erfindungsgemäße photographische Aufzeichnungs-  
material zusammen mit einem lichtempfindlichen Material  
verwendet, das einen anderen Träger aufweist, auf den  
aufgebracht ist mindestens eine Silberhalogenidemul-  
5 sionsschicht, assoziiert mit einem Farbstoffliganden  
oder einer einen Farbstoffliganden freisetzenden Ver-  
bindung.

- Das erfindungsgemäße photographische Aufzeichnungsmaterial  
10 kann in einem System vom Wärmeentwicklungs-Typ verwendet  
werden, wie es in der japanischen OPI-Patentanmeldung  
Nr. 58 543/83 beschrieben ist, besonders bevorzugt  
wird es jedoch in einem Farbdiffusionsübertragungsverfahren  
vom nassen Typ verwendet.

- 15 Im Falle der Verwendung des erfindungsgemäßen photogra-  
phischen Aufzeichnungsmaterials in einem Farbdiffusions-  
verfahren vom nassen Typ können zwischen dem Träger und  
der Bildempfangsschicht des photographischen Aufzeichnungs-  
20 materials eine die Neutralisationsgeschwindigkeit kontrol-  
lierende Schicht (Zeitgeberschicht) und eine Neutralisa-  
tionsschicht vorgesehen sein.

- Die erfindungsgemäß verwendete lichtempfindliche Silber-  
25 halogenidemulsion ist eine Dispersion von Silberchlorid,  
Silberbromid, Silberchloridbromid, Silberjodidbromid,  
Silberchloridjodidbromid oder einer Mischung davon in ei-  
nem hydrophilen Kolloid. Die Halogenidzusammensetzung  
der Silberhalogenidemulsion wird ausgewählt entsprechend  
30 dem Verwendungszweck und den Behandlungs- bzw. Entwick-  
lungsbedingungen für das photographische Aufzeichnungsma-  
terial, Silberbromid, Silberjodidbromid oder Silberchlorid-  
jodidbromid mit einem Jodidgehalt von weniger als 10  
Mol-% und einem Chloridgehalt von weniger als 30 Mol-%  
35 ist jedoch besonders bevorzugt.

Die Silberhalogenidemulsion kann eine negativ arbeitende

- 1 Emulsion, die latente Oberflächenbilder bildet, oder eine direktpositive Silberhalogenidemulsion sein. Als Silberhalogenidemulsion vom zuletzt genannten Typ sind eine direktpositive Silberhalogenidemulsion vom latenten  
5 Innenbildtyp und eine vorher verschleierte direktpositive Silberhalogenidemulsion vorteilhaft.

- Unter den Silberhalogenidemulsionen kann eine direktpositive Emulsion vom latenten Innenbildtyp mit Vorteil verwendet werden und Beispiele für eine Silberhalogenidemulsion dieses Typs sind Silberhalogenidemulsionen vom Konversions-Typ, Silberhalogenidemulsionen vom Kern/-Hüllen-Typ, Silberhalogenidemulsionen, die verschiedene Arten von Metallen enthalten, und dgl., wie beispielsweise  
15 in den US-PS 2 592 250, 3 206 313, 3 447 927, 3 761 276 und 3 935 014 beschrieben.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Silberhalogenidemulsionen können gewünschtenfalls durch spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe erhöhte Farbempfindlichkeiten aufweisen. Als spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe können zweckmäßig Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und dgl. verwendet werden.  
20

- 25 Ein Farbstoffligand (der hier verwendete Ausdruck "Farbstoff" umfaßt auch den Vorläufer davon) oder eine einen Farbstoffliganden freisetzende Verbindung ist eine Verbindung, die als Ergebnis der Entwicklung durch Wärme oder eine alkalische Entwicklerlösung einen diffusionsfähigen Farbstoffliganden bildmäßig bilden oder freisetzen kann, und jede gewünschte Verbindung, die eine Ligandenaustauschreaktion mit der obengenannten Metallfixierungs-  
30 koordinationsverbindung hervorrufen kann, kann als eine solche Verbindung verwendet werden. Eine bevorzugte Verbindung ist ein Farbstoff, der mit dem obengenannten Metallion eine Chelatverbindung bildet und besonders bevorzugt sind Azofarbstoffe und Azomethinfarbstoffe.  
35

3511678

-24- 29.

- 1 Beispiele für Azofarbstoffe sind Dihydroxyazofarbstoffe, Pyridylhydroxyazofarbstoffe, Aminohydroxyazofarbstoffe, Pyridylsulfonamidoazofarbstoffe, Hydroxyisopyridylazofarbstoffe und dgl. Zu spezifischen Beispielen für den
- 5 Farbstoffliganden gehören Farbstoffentwickler mit einer chelatbildenden Gruppe.

- Eine der bevorzugten, einen Farbstoffliganden freisetzen-  
den Verbindungen ist auch eine nicht-diffusionsfähige
- 10 Redoxverbindung (DRR-Verbindung), die eine diffusionsfähige Farbstoffkomponente mit einer chelatbildenden Gruppe freisetzen kann. Beispiele für diese Verbindungen sind z.B. in den US-PS 4 142 891, 4 248 956, 4 250 238, 4 195 994, 4 204 993, 4 148 641, 4 207 104, 4 147 544,
- 15 4 148 642, 4 148 643, 4 287 292, 4 346 155, 4 346 161, 4 357 410, 4 357 411, 4 368 153, 4 368 248, 4 357 412, 4 366 218 und 4 368 154, in den japanischen OPI-Patentanmeldungen Nr. 15448/84, 208 551/84, 164553/84 und
- 20 Nr. 146099/83 angegeben.

Spezifische Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare DRR-Verbindungen sind nachstehend angegeben.

25

30

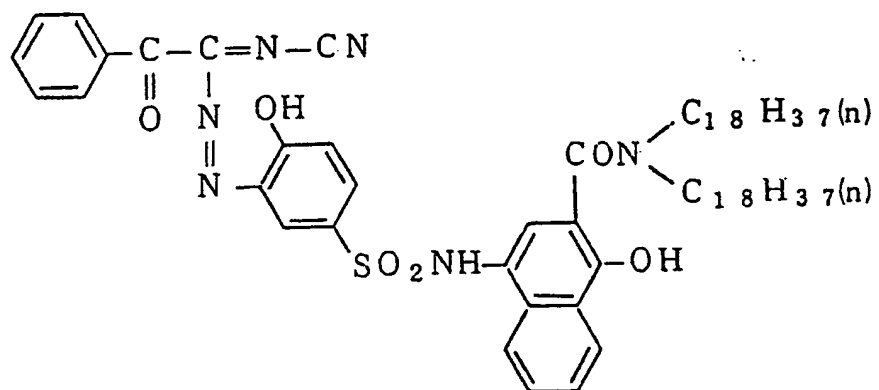
35

3511678

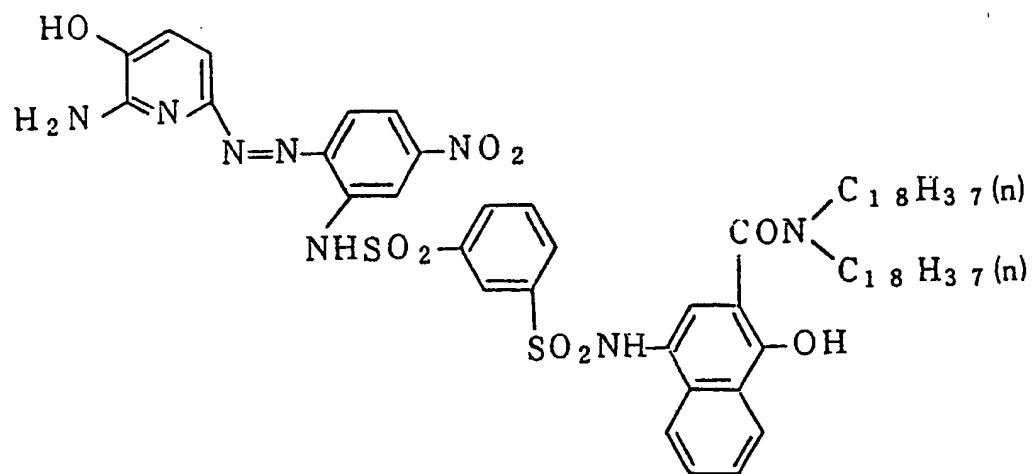
~~-28-~~ 30

2903.1

1)



2)

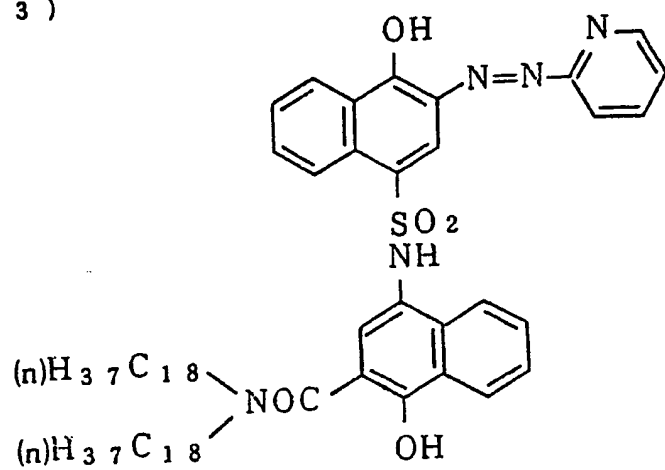


3511678

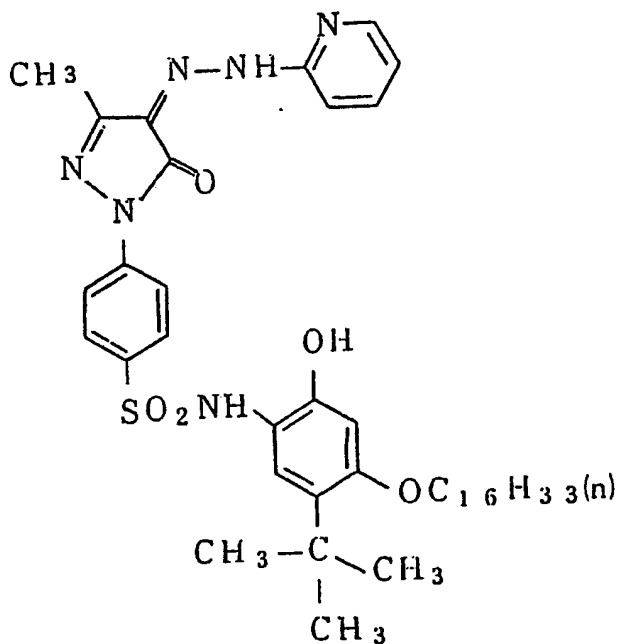
-26- 31.

21 03 87

3 )



4 )

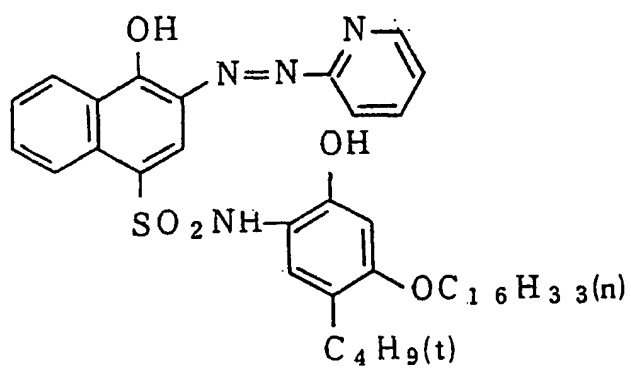




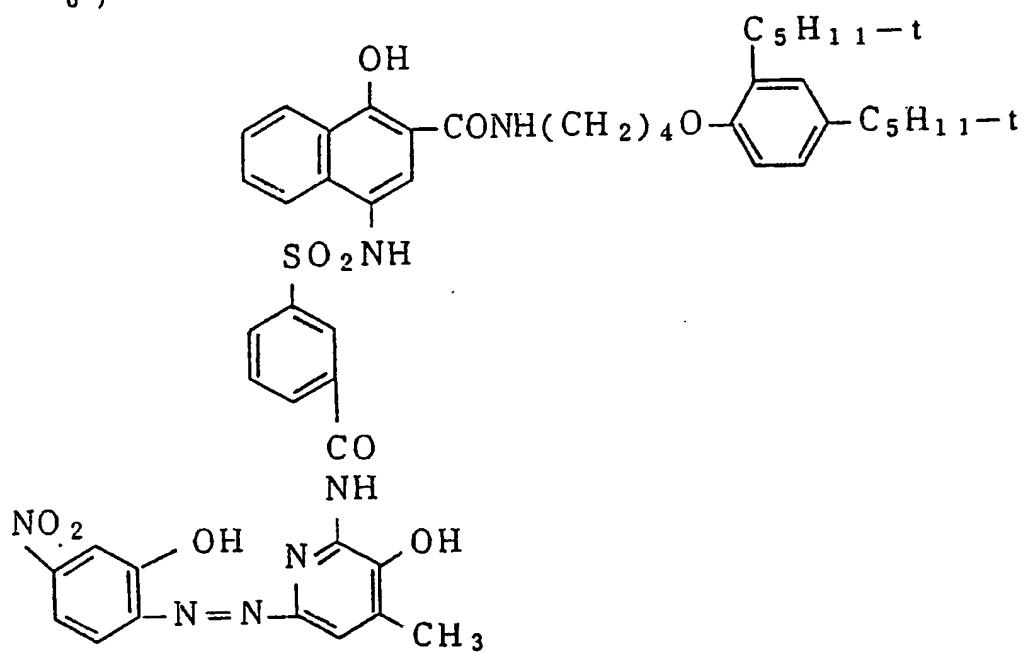
3511678

-27- 32.

5 )



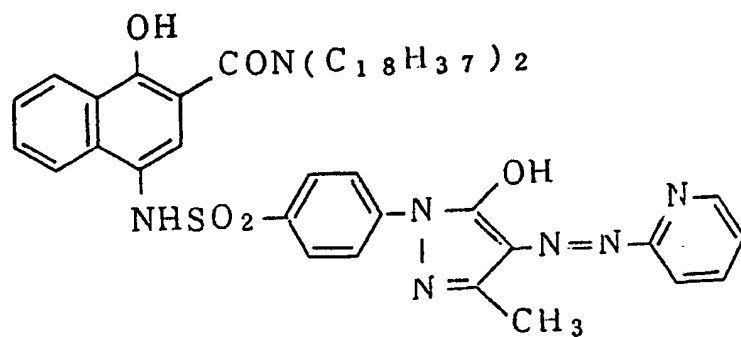
6 )



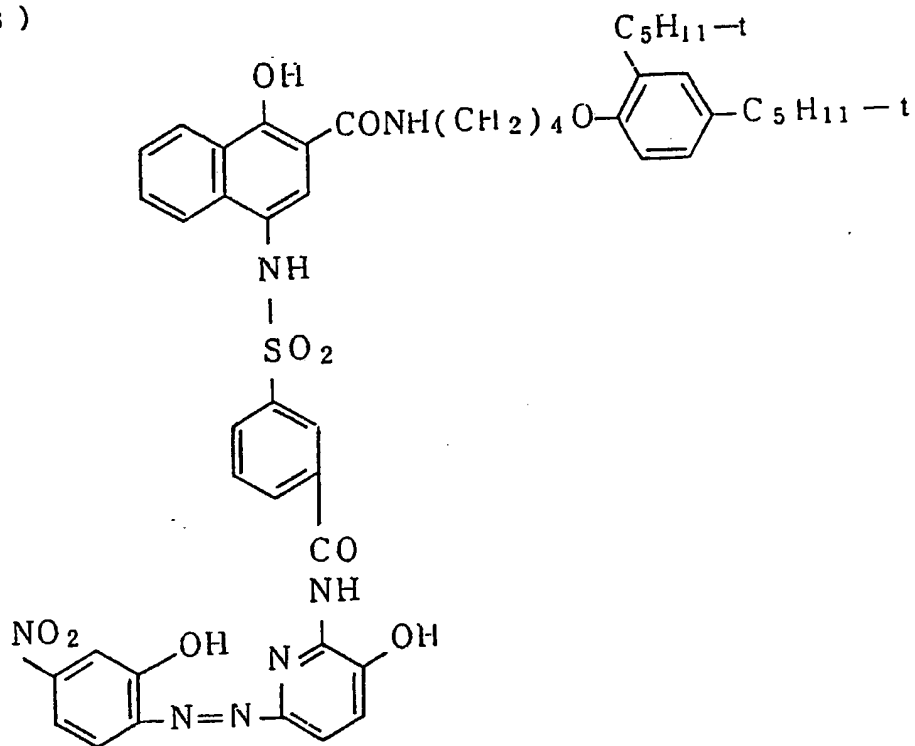
3511678

-28- 33.

7 )

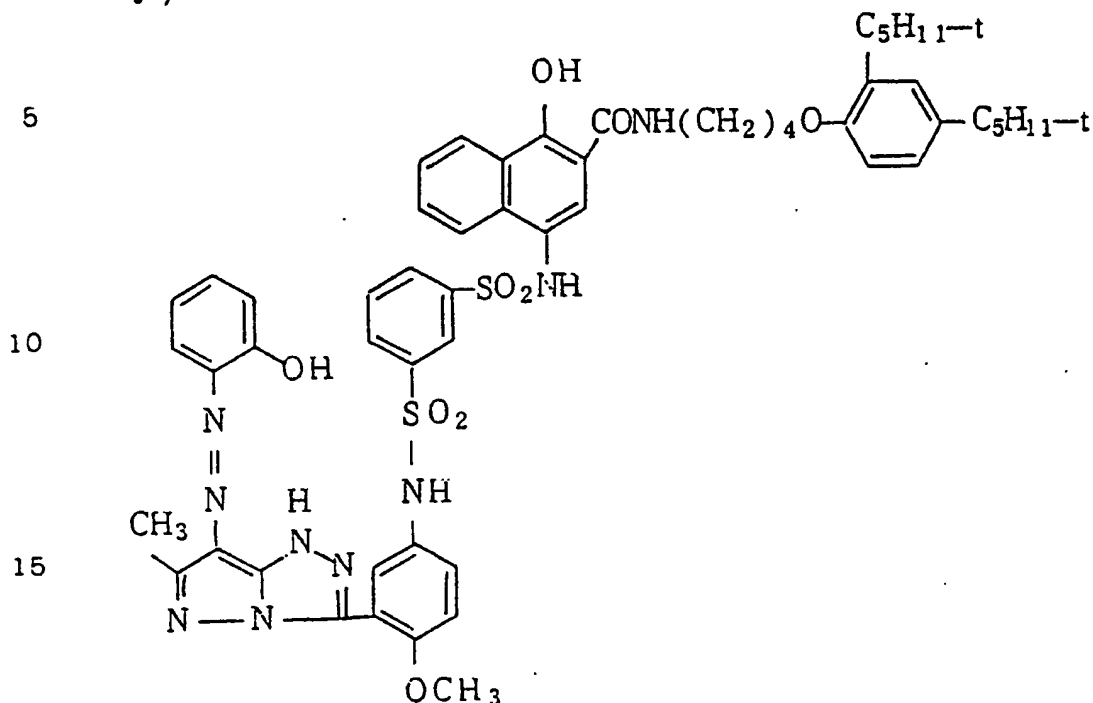


8 )



1

9 )



- 20 Im Falle der erfindungsgemäßen Verwendung der DRR-Verbindung kann jede beliebige Silberhalogenidentwicklerverbindung, welche die DRR-Verbindung überkreuz oxidieren kann, verwendet werden. Eine solche Silberhalogenidentwicklerverbindung kann in eine alkalische Behandlungs-
- 25 bzw. Entwicklungszusammensetzung (Behandlungs- bzw. Entwicklungselement) oder in eine geeignete Schicht des lichtempfindlichen Materials eingearbeitet werden.

- Beispiele für Entwicklerverbindungen, die erfindungsgemäß
- 30 verwendet werden können, sind Hydrochinone, Aminophenole (z.B. N-Methylaminophenol), 3-Pyrazolidone (z.B. 1-Phenyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon, 1-p-Tolyl-4-methyl-4-hydroxymethyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4-methyl-4-hydroxymethyl-3-pyrazolidon und dgl.),
- 35 Phenylendiamine (z.B. N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methyl-N,N-diethyl-p-phenylendiamin, 3-Methoxy-N-ethoxy-p-phenylendiamin und dgl.) und dgl.

- 1 Unter diesen Entwicklerverbindungen ist eine Schwarz-Weiß-Entwicklerverbindung, welche die Eigenschaft hat, die Bildung von Farbflecken in der Bildempfangsschicht allgemein herabzusetzen, besonders bevorzugt.
- 5 Für die Bildempfangsschicht wird erfindungsgemäß ein Beizmittel, wie z.B. ein Poly-4-vinylpyridin-Latex (insbesondere in Polyvinylalkohol), wie in der US-PS 3 148 061 beschrieben; Polyvinylpyrrolidon, wie in der
- 10 US-PS 3 003 872 beschrieben; oder ein Polymeres, das ein quaternäres Ammoniumsalz oder ein Phosphoniumsalz enthält, wie in den US-PS 3 239 337, 3 547 649, 3 709 690, 3 958 995, 3 770 439, 3 898 088, in der DE-OS 22 64 073 und dgl. beschrieben, mit Vorteil verwendet. In diesen
- 15 Materialien ist zur Immobilisierung der erfindungsgemäß verwendeten Metallkoordinationsverbindung ein Polymerbeizmittel, das ein quaternäres Ammoniumsalz im Molekül enthält, das mit der durch A in der obengenannten allgemeinen Formel (I) dargestellten Säuregruppe eine Ionen-
- 20 bindung bilden kann, bevorzugt.

Als Träger für das erfindungsgemäße photographische Aufzeichnungsmaterial, für ein lichtempfindliches Material, das zusammen mit dem photographischen Aufzeichnungsma-

25 terial verwendet wird, oder für eine Überzugsfolie kann ein Träger verwendet werden, wie er in der Regel in der Photographie eingesetzt wird, und der erfindungsgemäß verwendete Träger kann transparent oder opak (undurchsichtig) sein.

30

#### Bezugsbeispiel 1

##### Fixierung von Nickelionen

Ein Testfilm wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Polyethylenterephthalatträger nacheinander die

35 folgenden Schichten (1) bis (3) aufgebracht wurden:

1 (1) Eine Beizmittelschicht, enthaltend 3 g/m<sup>2</sup> Polydivinyl-  
benzol-co-styrol-co-N-benzyl-N,N-dimethyl-N-vinyl-  
benzylammoniumchlorid (Polymerisationsverhältnis  
1:49,5:49,5), 3 g/m<sup>2</sup> Gelatine, 4 mMol/m<sup>2</sup> der nach-  
5 stehend angegebenen Verbindung (5) und 2 mMol/m<sup>2</sup>  
Nickelacetat;

(2) eine weiß reflektierende Schicht, enthaltend 20 g/m<sup>2</sup>  
Titandioxid und 3 g/m<sup>2</sup> Gelatine;

10

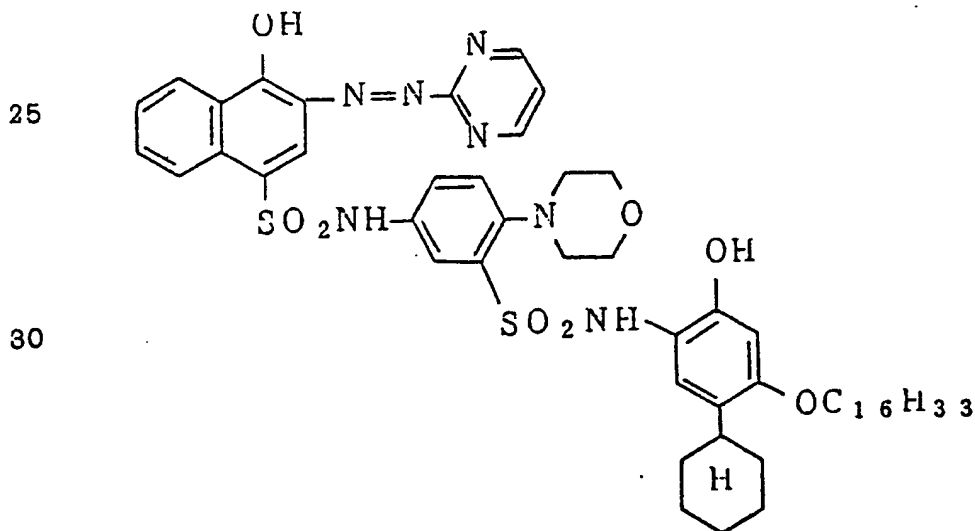
(3) eine Schicht, enthaltend 3 g/m<sup>2</sup> Gelatine, in der  
dispergiert ist eine Lösung von 0,48 g/m<sup>2</sup> der nach-  
stehend angegebenen Verbindung (i), gelöst in 0,24  
g/m<sup>2</sup> Triphenylphosphat.

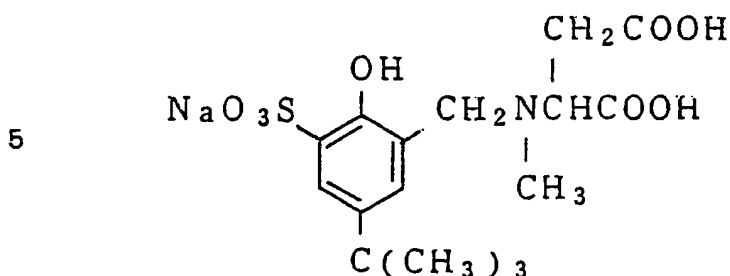
15

Der so hergestellte Testfilm wurde als Testfilm (A)  
bezeichnet und zum Vergleich wurde ein Testfilm (B) nach  
dem gleichen Verfahren wie oben hergestellt, der jedoch  
in der Schicht (1) die Verbindung (5) nicht enthielt.

20

Vergleichsverbindung (i)



1 Erfindungsgemäße Verbindung (5)

10

Die vorstehend beschriebenen Testfilme (A) und (B) wurden 3 Tage lang bei 45°C und 60 % relativer Feuchtigkeit (RH) stehen gelassen. Im Falle des Testfilms (A), der die erfindungsgemäße Verbindung enthielt, änderte sich die Farbe der Schicht (3) nicht, im Falle des Testfilms (B), bei dem sich die Farbtönung sogar unmittelbar nach dem Beschichten änderte, änderte sich die Farbtönung vollständig von Gelb nach Rotorange des Nickelchelats, wenn man den Testfilm unter den obengenannten Bedingungen stehen ließ. Durch Analyse der Absorptionsspektren wurde das Umwandlungsverhältnis der Verbindung (i) in der Schicht (3) in das Nickelchelat ermittelt; das erhaltene Ergebnis ist in der folgenden Tabelle I angegeben.

25

Tabelle I

Umwandlungsverhältnis der Verbindung (i) in der Schicht (3) in Nickel- chelate	
30 Testfilm (A)	0 %
Testfilm (B)	100 %

35 Aus den Testergebnissen der vorstehenden Tabelle ist zu ersehen, daß in dem Vergleichs-Testfilm (B) die in der Beizmittelschicht (1) enthaltenen Nickelionen in die Schicht (3) überführt wurden, um ein vollständiges

- 1 Chelat der Verbindung (i) zu bilden, während in dem Testfilm (A), der die erfindungsgemäße Verbindung (5) enthielt, eine Änderung der Farbtönung durch Übertragung der Nickelionen verhindert werden konnte.

5

Beispiel 1

Ein photographisches Aufzeichnungsmaterial (A) wurde hergestellt, indem man auf einen transparenten Polyethylen-  
10 terephthalatträger nacheinander die nachstehend angegebenen Schichten aufbrachte:

- (1) Eine Schicht (Beizmittelschicht), die die gleiche war wie die Schicht (1) im Bezugsbeispiel 1;
- 15 (2) eine Schicht (weiß reflektierende Schicht), die die gleiche war wie die Schicht (2) im Bezugsbeispiel 1;
- (3) eine Lichtabschirmungsschicht, enthaltend 0,75 g/m<sup>2</sup> Gelatine und 1,5 g/m<sup>2</sup> Ruß;
- (4) eine Schicht, die die gleiche war wie die Schicht  
20 (3) in dem Bezugsbeispiel 1;
- (5) Eine lichtempfindliche Schicht, enthaltend 1,9 g/m<sup>2</sup> einer direktpostiven Silberbromidemulsion vom latenten Innenbildtyp, 0,022 g/m<sup>2</sup> 2-Methyl-3-(2-formyl-ethyl)benzothiazoliumbromid, 2 g/m<sup>2</sup> Gelatine und  
25 0,13 g/m<sup>2</sup> 5-Octadecylhydrochinon-2-sulfonsäure;
- (6) eine Überzugsschicht, enthaltend 2 g/m<sup>2</sup> Gelatine.

- Außerdem wurden auf die vorstehend beschriebene Weise ein photographisches Vergleichs-Aufzeichnungsmaterial  
30 (B), das keine erfindungsgemäße Verbindung (5) in der Schicht (1) enthielt, ein photographisches Aufzeichnungsmaterial (C), das 4 mMol/m<sup>2</sup> der bekannten Verbindung (ii), beschrieben in der japanischen OPI-Patentanmeldung Nr. 126 529/83 in der Schicht (1) anstelle der  
35 Verbindung (5) enthielt, ein photographisches Aufzeichnungsmaterial (D), das 2 mMol/m<sup>2</sup> der Verbindung (ii) in der Schicht (1) enthielt, und ein photographisches

3511678

-34- 39.

- 1 Aufzeichnungsmaterial (E), das 4 mMol/m<sup>2</sup> der bekannten Verbindung (iii), beschrieben in der japanischen OPI-Patentanmeldung Nr. 126 529/83 enthielt, hergestellt.
- 5 Eine Deckfolie wurde hergestellt, indem man auf einen Polyethylenterephthalatträger nacheinander die folgenden Schichten (7) und (8) aufbrachte:
  - (7) eine Neutralisationsschicht, enthaltend Polyacrylsäure;
  - (8) eine Zeitgeberschicht, bestehend aus einer Mischung aus Celluloseacetat und Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid).
- 15 Nach dem Belichten jedes der photographischen Aufzeichnungsmaterialien (A), (B), (C), (D) und (E) wurde die vorstehend beschriebene Deckfolie auf jedes Material gelegt und zwischen den Elementen wurde eine Behandlungs- bzw. Entwicklungsflüssigkeit mit der nachstehenden Zusammensetzung verteilt:

Behandlungs- bzw. Entwicklungszusammensetzung

	KOH (28 %)	71 g
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,0 g
25	5-Methylbenzotriazol	3,0 g
	4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon	5,0 g
	KBr	20 g
	Carboxymethylcellulose	44 g
30	Wasser	ad 1 l

- 3 Minuten nach der Behandlung bzw. Entwicklung wurde das Reflexionsspektrum in dem D<sub>max</sub>-Abschnitt des übertragenen Farbstoffbildes ermittelt und durch Analyse des Spektrums wurde das Chelatbildungsverhältnis des übertragenen diffusionsfähigen Farbstoffliganden (nachstehend als "Farbstoff" bezeichnet) bestimmt, wobei die erzielten Ergebnisse in der folgenden Tabelle II angegeben



3511678

-35- 40.

1 sind.

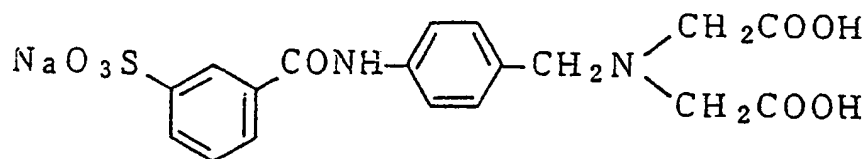
Tabelle II

5 Chelatbildungsverhältnis und optische Dichte des übertra-  
genen Farbstoffs

10	photogra- phisches Aufzeich- nungsma- terial	Ligand	Ligand/Ni <sup>2+</sup>	Chelatbil- dungsver- hältnis (%)	optische Dichte (D <sub>max</sub> )
	(A)	Verbindung (5)	2	93	1,51
	(B)	-	0	95	0,62
	(C)	Vergleichsver- bindung (ii)	2	40	1,31
15	(D)	"	1	93	0,73
	(E)	Vergleichsver- bindung (iii)	2	95	0,65

Vergleichsverbindung (ii)

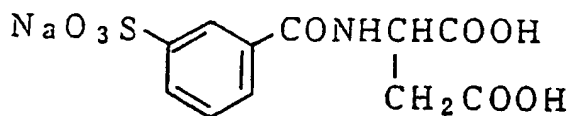
20



25

Vergleichsverbindung (iii)

30



35

- 1 Wie aus den Ergebnissen der Tabelle II ersichtlich, wies das photographische Aufzeichnungsmaterial (A), in dem die erfindungsgemäße Verbindung (5) verwendet wurde, ein hohes Chelatbildungsverhältnis des übertragenen Farbstoffes und eine hohe optische Dichte
- 5 desselben auf. Dies zeigt, daß die Verbindung (5)  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen stark fixiert, daß der Farbstoff nicht in ein Chelat überführt wurde, bis der Farbstoff in die Beizmittelschicht übertragen war, und daß daher die Über-
- 10 tragung eines Farbstoffes nicht gestört wurde und daß, nachdem der Farbstoff gebeizt worden war, die Verbindung (5) schnell  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen an den Farbstoff abgab, wodurch das Chelat-Farbstoffbild gebildet wurde.
- 15 Andererseits wies das photographische Aufzeichnungsmaterial (B), das keinen Metallfixierliganden wie die Verbindung (5) enthielt, ein hohes Chelatbildungsverhältnis des übertragenen Farbstoffes auf, die optische Dichte des erhaltenen Farbbildes war jedoch sehr niedrig. Dies ist
- 20 darauf zurückzuführen, daß, da das photographische Aufzeichnungsmaterial keine  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen fixierende Verbindung enthielt, die  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen aus der Schicht (1) in eine andere Schicht diffundierten, bevor der Farbstoff in die Beizmittelschicht (1) übertragen wurde un-
- 25 ter Bildung einer Chelatverbindung des Farbstoffes, und daß die Übertragungsgeschwindigkeit der Chelatverbindung des Farbstoffes, die dadurch gebildet wurde, sehr niedrig war.
- 30 Auch in dem photographischen Aufzeichnungsmaterial (C), in dem die Vergleichsverbindung (ii) dreizählig koordiniert war, die von der erfindungsgemäßen Verbindung (5) verschieden ist, war die optische Dichte der Farbbilder hoch, jedoch war das Chelatbildungsverhältnis
- 35 des übertragenen Farbstoffes sehr niedrig. Dies zeigt, daß eine Chelatbildung des Farbstoffes erst auftrat, als der Farbstoff in die Beizmittelschicht übertragen worden war, da jedoch die Geschwindigkeit bzw. Rate der

- 1 Metallchelatbildungsreaktion des Farbstoffes niedrig war, wurden keine  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen an den Farbstoff abgegeben, auch dann nicht, nachdem der Farbstoff gebeizt worden war.
- 5 Auch das photographische Aufzeichnungsmaterial (D), in dem die Vergleichsverbindung (ii) in einer geringeren Menge, d.h. in einer derjenigen der  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen äquivalenten Menge zur Herabsetzung der Geschwindigkeit bzw. Rate der Metallchelatbildungsreaktion verwendet worden war, wies ein hohes Chelatbildungsverhältnis
- 10 des übertragenen Farbstoffes auf, die optische Dichte des Farbstoffes war jedoch gering. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Fixiervermögen für  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen unzureichend war und daher der Farbstoff in ein Chelat umgewandelt wurde, bevor der Farbstoff in die Beizmittelschicht überführt worden war, wodurch die Überführung des Farbstoffes stark behindert wurde, wie im Falle des photographischen Aufzeichnungsmaterials (B), in dem kein Metallfixierligand verwendet wurde.
- 15
- 20 Wenn die Vergleichsverbindung (ii) in einer äquivalenten Menge zu den  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen verwendet wurde, war das Metallchelatbildungsvermögen unzureichend und selbst wenn die Verbindung (ii) in einer Menge verwendet wurde, die dem
- 25 Doppelten der Menge an  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen entsprach, war die Metallchelatbildungsreaktion des Farbstoffes verzögert. Daher war es im Falle der verwendeten Vergleichsverbindung (ii) schwierig, sowohl ein ausreichendes Metallfixierungsvermögen als auch eine schnelle Metallchelat-
- 30 bildung des Farbstoffes zu erzielen.

Außerdem zeigte das photographische Aufzeichnungsmaterial (E), in dem die Vergleichsverbindung (iii) verwendet wurde, die gleiche Tendenz wie das photographische

35 Aufzeichnungsmaterial (B), in dem kein Metallfixierungsligand verwendet wurde, d.h. sie zeigte ein hohes Chelatbildungsverhältnis des übertragenen Farbstoffes,

- 1 jedoch eine niedrige optische Dichte der Farbbilder. Dar-  
aus ist zu ersehen, daß selbst dann, wenn die Vergleichs-  
verbindung (iii) in einer Menge verwendet wird, die dem  
Doppelten derjenigen der  $Ni^{2+}$ -Ionen entspricht, das
- 5 Fixiervermögen der Metallionen gering ist und der Farb-  
stoff in ein Chelat umgewandelt wird, bevor der Farbstoff  
in die Beizmittelschicht überführt wird, wodurch die  
Übertragung des Farbstoffes gestört wird.
- 10 Wie vorstehend beschrieben, zeichnet sich der erfindungs-  
gemäße Metallionenfixierligand im Vergleich zu konven-  
tionellen Liganden, wie z.B. den Vergleichsverbindungen  
(ii) und (iii), insbesondere dadurch aus, daß damit sowohl  
ein ausreichendes Metallfixiervermögen als auch ein
- 15 schnelles Metallchelatabbildungsvermögen des Farbstoffes  
erzielt werden, was nach konventionellen Verfahren bisher  
niemals erreicht worden ist, durch Verwendung einer Gruppe,  
die gegenüber einem Metallion vierzählig koordiniert ist.
- 20 Darüber hinaus kann erfindungsgemäß die Metallionenfixier-  
schicht mit weniger Beschichtungsstörungen, wie z.B.  
einer geringeren Bildung von Aggregaten, einem geringeren  
Auftreten von Streifen und dgl. hergestellt werden und  
es können auch übertragene Farbstoffbilder mit einer aus-  
25 gezeichneten Stabilität, wie z.B. insbesondere einer ausge-  
zeichneten Lichtechtheit und dgl., erhalten werden.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf  
spezifische bevorzugte Ausführungsformen näher erläutert,  
30 es ist jedoch für den Fachmann selbstverständlich, daß  
sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese  
in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden  
können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Er-  
findung verlassen wird.